

С 361 + С 344.1М

А-724

21/10 65

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

2242



А.С. Антонов

О МЕХАНИЗМЕ ДРЕЙФА ИОНОВ ЛИТИЯ
В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ
р - п - ПЕРЕХОДА В КРЕМНИИ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

1965

2475/1 чр.

А.С. Алтонов

- МЕХАНИЗМЕ ДРЕЙФА ИОНОВ ЛИТИЯ
В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ
р - п - ПЕРЕХОДА В КРЕМНИИ

Направлено "Physica Status Solidi"

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Компенсация акцепторов в p -кремнии путем дрейфа ионов лития в электрическом поле p - n -перехода была осуществлена впервые Пеллом^{/1/} в 1960 г. С тех пор появилось большое количество работ по практическому применению дрейфа лития. В основном этот процесс используется для получения кремниевых p - i - n -детекторов, которые уже стали применяться широко в ядерной спектроскопии^{/2/}. Однако независимо от больших успехов в этом направлении до сих пор процесс дрейфа ионов лития остался почти не выяснен.

Пелл^{/1/} нашел закон, по которому изменяется толщина скомпенсированной литием области в зависимости от времени дрейфа. Его результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными по измерению емкости p - n -перехода. Однако Пелл делает предположение, что во время дрейфа положение p - n -перехода не изменяется^{х/}. Кроме того, Пелл не находит распределения концентрации ионов лития в компенсированной области, а предполагает, что она постоянна и равна концентрации акцепторов в основном материале.

Лерер и Рейсс^{/4/} выводят общее выражение для концентрации ионов лития в компенсированной области. Однако для доведения их расчетов до конца надо использовать результаты эксперимента, а таких авторы не приводят. Кроме того, выводы Лерера и Рейсса основываются на предположении, что дрейфовый член в уравнении (3,26) мал по сравнению с диффузионным членом на границах скомпенсированной области, и поэтому эти авторы предполагают, что концентрация доноров в дрейфовом члене равна концентрации акцепторов. Наши исследования приведенные ниже, однако, показывают, что это предположение не оправдано.

Настоящая работа содержит некоторые экспериментальные и теоретические исследования, имеющие цель выяснить основные законы дрейфа ионов лития в кремнии.

х/ Проявление переходов в кремниевых p - i - n -детекторах с помощью электрохимического отложения меди^{/3/} показывает, в частности, что глубина залегания p - n -перехода растет с увеличением времени дрейфа.

1. Экспериментальные результаты

В работе ^{/5/} был предложен метод для определения распределения концентрации примесей в области $p-n$ - перехода полупроводника. Для концентрации $N = N_D - N_A$ (N_D - концентрация доноров, N_A - концентрация акцепторов) были получены следующие выражения ^{x/}:

$$|N(x_n)| = \left| \frac{dU}{dx_n} \right| \cdot \frac{\epsilon}{4\pi e |x_p - x_n|}, \quad (1)$$

$$|N(x_p)| = \left| \frac{dU}{dx_p} \right| \cdot \frac{\epsilon}{4\pi e |x_p - x_n|}, \quad (2)$$

где x_p и x_n - координаты границ области отрицательного и положительного пространственных зарядов (начало координатной системы совпадает с границей $p-n$ - перехода), U - прикладываемое в запрещающем направлении к $p-n$ - переходу напряжение, ϵ - диэлектрическая проницаемость кремния и e - заряд электрона.

Из выражений (1) и (2) можно определить распределение концентрации примесей N в области $p-n$ - перехода, если известно, как изменяются с приложенным напряжением толщины областей положительного и отрицательного заряда x_n и x_p . Таким образом было найдено распределение концентрации лития в области дрейфа кремниевых $p-i-a$ - детекторов. Для этой цели зависимость толщины области отрицательного пространственного заряда от напряжения обратного смещения $x_p = f(U)$ определялась с помощью жидкого электрофотографического проявителя ^{/5/}. Путем измерения емкости $p-n$ - перехода как функция от напряжения обратного смещения (из выражения $C = \frac{\epsilon S}{4\pi |x_p - x_n|}$ ^{/8,7/}, C - емкость, S - площадь $p-n$ - перехода) определялась зависимость $|x_p - x_n| = F(U)$, а отсюда и $x_n = g(U)$. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены полученные для одного кремниевых $p-i-a$ - детектора зависимости $x_n = g(U)$ и $x_p = f(U)$.

Из кривых типа показанной на рис. 1 путем графического дифференцирования можно найти производные $\frac{dU}{dx_n}$ и $\frac{dU}{dx_p}$. Далее с помощью (1) и (2) можно вычислить концентрацию $N = N_D - N_A$ и, следовательно, концентрацию лития N_D (поскольку концентрация акцепторов в основном материале N_A известна).

Одновременно с определением концентрации лития исследовалось с помощью электрохимического отложения меди ^{/3/}, как смещаются во время дрейфа границы скомпенсированной литием области (i - области). Такими комплексными исследованиями

^{x/} Для системы СГСЭ.

можно получить все необходимые величины для описания процесса дрейфа лития в кремнии.

Диффузия и дрейф лития проводились по описанной в литературе технологии ^{/1/}, В частности, диффузия происходила в атмосфере аргона при температуре $180 \div 560^\circ\text{C}$ в течение времени $3 \div 30$ мин.

Дрейф осуществлялся при разных температурах и напряжениях в обычной атмосфере, разряженной до давления 1 мм Hg. Исходный материал был монокристаллический p - кремний с содержанием бора $(1,8 \div 7) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ со временем жизни основных носителей $85 \div 145$ мксек и с примесью кислорода $< 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 2 показано, как изменяются во время дрейфа глубина залегания p - n - перехода x_0 и положение границы x' между скомпенсированной областью (i - областью) и сильно легированной литием областью (n - областью) ; x_0 и x' отсчитываются от поверхности образца. Кривые 1 и 2 (соответственно 1' и 2') относятся к двум образцам, у которых диффузия происходила при одинаковых условиях $T = 263^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин. Условия дрейфа указаны в тексте под рисунком. Из приведенных результатов видно, что граница между i - и n - областями практически не изменяется во время дрейфа и совпадает с начальным положением p - n - перехода, возникшим после диффузии, так что скомпенсированная область растет только по направлению дрейфа в отличие от допущений, сделанных в ^{/1/} и ^{/4/}.

Для определения положения другой границы скомпенсированной области x'' надо к x_0 прибавить толщину области отрицательного пространственного заряда x_p , полученную жидким электрофотографическим проявителем (см. ^{/5/} и рис. 1) при напряжении, равняющемся напряжению дрейфа. Таким образом, из результатов по электрохимическому отложению меди и по проявлению p - n - перехода жидким электрофотографическим проявителем можно получить толщину скомпенсированной литием области

$w = x'' - x'$. Ее можно также получить путем измерения емкости p - n - перехода (см. ^{/1/}) с помощью выражения $C = \frac{\epsilon S}{4\pi w}$.

На рис. 3 показано для двух образцов изменение во время дрейфа толщины скомпенсированной области w , определенной двумя изложенными выше способами.

Из рисунка видно, что в пределах экспериментальных ошибок оба способа дают одинаковый результат. На этом рисунке пунктирными линиями проведены прямые с угловым коэффициентом $\frac{1}{2}$. Видно, что толщина скомпенсированной области с хорошим приближением зависит от времени дрейфа по закону $w = \text{const} \cdot t^{\frac{1}{2}}$. Такая зависимость была получена Пеллом ^{/1/} для больших времен дрейфа. Небольшие отклонения от этой зависимости по нашим экспериментальным результатам наблюдаются при временах дрейфа больше 12 часов.

На рис. 4 и рис. 5 показано на примере двух образцов, как изменяется во время дрейфа распределение концентрации лития в кремниевом монокристалле. В обоих образцах диффузия проходила при одинаковых условиях: температура $T = 283^{\circ}\text{C}$ и время $t = 30$ мин, а условия дрейфа указаны в подписях под рисунками. Из приведенных результатов видно, что фронт дрейфа литиевых ионов смещается приблизительно параллельно самому себе, а концентрация лития в области дрейфа с увеличением времени приближается к концентрации акцепторов в кремнии.

II. Обсуждение экспериментальных результатов

Процесс дрейфа ионов лития в кремнии p -типа можно описать с помощью следующей системы уравнений:

$$\frac{\partial N_D}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N_D}{\partial x^2} - \mu E \frac{\partial N_D}{\partial x} - \mu N_D \frac{\partial E}{\partial x}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{4\pi e}{\epsilon} (N_D - N_A) \quad (4)$$

и граничных условий:

$$E(x') = E(x'') = 0, \quad (5)$$

$$\int_{x'}^{x''} (N_D - N_A) dx = 0, \quad (6)$$

$$\int_{x'}^{x''} E dx = U, \quad (7)$$

где E — электрическое поле в области p - n -перехода, D — коэффициент диффузии ионов лития, μ — их подвижность.

Для упрощения уравнения (3) была сделана оценка его членов. С этой целью были использованы экспериментальные результаты по определению концентрации лития в области дрейфа. Электрическое поле вычислялось путем графического интегрирования уравнения (4) при использовании граничных условий (5) и (6). Результаты оценки при двух разных условиях дрейфа приведены в таблицах 1 и 2. В первых колонках таблиц поставлена координата x (подчеркнуты значения координат x' , x_0 и x''), а в остальных колонках приведены отдельные члены уравнения (3). Как легко заметить,

^{x/} Была сделана приблизительная оценка в согласии с работой /8/, которая показала, что в реальных условиях дрейфа можно пренебречь вкладом свободных носителей в уравнение Пуассона.

в таблицах во всей области дрейфа можно пренебречь диффузионным членом по отношению к членам, отсчитывающим дрейф ионов лития в электрическом поле. Тогда вместо уравнения (3) получаем следующее уравнение:

$$\frac{\partial N_D}{\partial t} = \mu E \frac{\partial N_D}{\partial x} - \mu N_D \frac{\partial E}{\partial x} \quad (3')$$

III. О квазистационарном распределении концентрации лития в области координат (x' , x_0)

Как видно из кривых распределения концентрации лития, приведенных на рисунках 4 и 5, в области координат (x' , x_0) (от левой границы области дрейфа до границы p-n-перехода) концентрация лития N_D изменяется не очень сильно со временем. Поэтому мы можем положить в (3') производную $\frac{\partial N_D}{\partial t} = 0$. Тогда в указанной области вместо (3') будет действовать уравнение

$$E \frac{\partial N_D}{\partial x} + N_D \frac{\partial E}{\partial x} = 0 \quad (3'')$$

С помощью подстановок

$$x = \left(\frac{4\pi e^2 N_A}{\epsilon k T} \right)^{-1/4} \cdot \xi, \quad t = \frac{\epsilon}{4\pi \mu e N_A} \cdot \tau \quad (8)$$

$$N_D = N_A \eta; \quad E = \left(\frac{4\pi N_A k T}{\epsilon} \right)^{1/4} \cdot \xi; \quad U = \frac{D}{\mu} \cdot \Psi;$$

где k - константа Больцмана, система уравнений (3''), (4) и граничные условия (5), (6) и (7) приводятся к следующему безразмерному виду:

$$\xi \frac{d\eta}{d\xi} + \eta \frac{d\xi}{d\xi} = 0, \quad \text{xx/} \quad (9)$$

$$\frac{d\xi}{d\xi} = \eta - 1, \quad (10)$$

x/ Такое допущение (однако для всей области дрейфа) делают и авторы работы /4/.

xx/ Частные производные заменены обычными, так как зависимость от временной координаты τ входит уже только в граничных условиях.

$$\bar{h}(\xi') = \bar{h}(\xi'') = 0, \quad (11)$$

$$\int_{\xi'}^{\xi''} (n-1) d\xi = 0, \quad (12)$$

$$\int_{\xi'}^{\xi''} \bar{h} d\xi = \Psi; \quad (13)$$

где ξ' и ξ'' определяются из первой подстановки (8) при $x = x'$ и $x = x''$.

Из уравнения (9) следует:

$$\bar{h}_n = a, \quad (14)$$

где a — величина, зависящая только от r .

Из (9), (10) и (14) можно получить следующее уравнение для n :

$$a \frac{dn}{d\xi} = -(n-1)n^2, \quad (15)$$

к которому мы прибавим граничное условие

$$n(\xi') = n', \quad (16)$$

Решение (15) при граничном условии (16) представляется в следующем виде:

$$-a \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n'} \right) - a \ln \frac{1 - \frac{1}{n}}{1 - \frac{1}{n'}} = \xi - \xi'. \quad (17)$$

Уравнение (17) в сочетании с (16) и (8) дает квазистационарное распределение концентрации литья в области (x', x_0) .

Уравнение (17) не разрешимо по отношению к n . Из него следует, что при $\xi \rightarrow \infty$ $n \rightarrow 1$. Так как в нашем случае n должно быть равно 1 при $\xi = \xi_0^{x/}$, то для применимости квазистационарного решения (17) потребуем, чтобы n отличалось достаточно мало от 1 при $\xi = \xi_0$. Исследуем квазистационарное решение при $n \rightarrow 1$. В этом случае в левой стороне (17) можно пренебречь первым членом по сравнению со вторым, и тогда для n получается:

$$n = \frac{1}{1 - \frac{n'}{n'-1} \cdot \exp\left(-\frac{\xi - \xi'}{a}\right)}.$$

$\xi_0^{x/}$ определяется из первой подстановки (8) при $x = x_0$.

Так как обычно $v' > 1$ (см. рис. 4 и рис. 5), условие применимости квазистационарного решения эквивалентно требованию $\frac{\xi_0 - \xi'}{a} \gg 1$. Однако $\xi_0 = \xi'' x'$, и поэтому прежнее неравенство можем записать в виде:

$$\frac{\xi'' - \xi'}{a} \gg 1. \quad (18)$$

Допустим дальше, что во всей области дрейфа имеет место полная компенсация примесей, т.е. $n = 1$. Тогда из (10), (13) и (14) следует, что:

$$a = \frac{\Psi}{\xi'' - \xi'}. \quad (19)$$

Из (18), (19) и (8) получаем, что условие применимости квазистационарного решения выражается с помощью неравенства

$$w^2 \gg \frac{\epsilon U}{4\pi e N_a}, \quad (20)$$

где w — толщина скомпенсированной области.

При предположении, что есть полная компенсация примесей, можно определить w из уравнения

$$w N_a = \int_0^t E N_a dt, \quad (21)$$

выражающее связь между количеством лития в скомпенсированной области $w N_a$ и потоком ионов лития — $E N_a$.

Из (21) и (20) получаем другую форму условия применимости квазистационарного решения:

$$t \gg \frac{\epsilon}{8\pi e \mu N_a}, \quad (22)$$

где t — время дрейфа.

При $T = 136^\circ\text{C}$ и $N_a = 1,9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ (22) дает $t \gg 5$ мкс, а при $N_a = 4,9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ получаем $t \gg 2$ мкс. Поэтому квазистационарное решение (17) применимо для результатов, приведенных на рисунках 4 и 5.

x' Обычно выполняется соотношение $|x_n| \gg |x_p|$ (см. рис. 1). Так как $|x_n| = x_0 - x'$, а $|x_p| = x'' - x_0$, следует, что $x_0 \gg x'' - x_0$ или $x_0 = x''$.

Квазистационарное решение (17) зависит от двух констант - ν' и α . Вычислив эти константы из экспериментальных данных, мы построили на рисунках 6 и 7 теоретическое распределение концентрации лития для двух случаев дрейфа. На этих рисунках сделано сравнение между теорией и экспериментом, которое показывает, что решение (17) описывает довольно хорошо реальное распределение концентрации лития.

В ы в о д ы

В работе приведены экспериментальные и теоретические исследования механизма дрейфа ионов лития в кремнии р-типа. В частности, показано с помощью электрохимического отложения меди, что скомпенсированная литием область растет только по направлению дрейфа. Путем измерения емкости р-п-перехода и проявления области отрицательного пространственного заряда жидким электрофотографическим проявителем получено распределение концентрации лития в области дрейфа.

Сделана оценка отдельных членов дрейфового уравнения и показано, что во всей области дрейфа можно пренебречь диффузионным членом по сравнению с членами, отсчитывающими дрейф ионов лития в электрическом поле. На основании этого упрощения и при предположении, что можно пренебречь вкладом свободных носителей в уравнение Пуассона, найдено теоретически распределение концентрации лития в области координат (x', x_0) .

Результаты теоретических подсчетов согласуются с экспериментом.

Л и т е р а т у р а

1. E.M.Pell, J. Appl. Phys., 31, № 2 291 (1960).
2. N.A.Baily, J.W.Mayer, R.J.Grainger, IRE Trans. NS-9, N=1, 91 (1962).
3. А.С. Антонов, Б.П. Осипенко, Л.Г. Юскеселиева. Препринт ОИЯИ, Р-1728, Дубна, 1964.
4. F.A.Lehrer, H.Reiss, J. Appl. Phys., 33, N=7, 2353 (1962).
5. А.С. Антонов, Л.Г. Юскеселиева. Препринт ОИЯИ, Р-2002, Дубна, 1965.
6. Л.С. Берман. Нелинейная полупроводниковая емкость. Физматгиз, Москва, 1963.
7. А.С. Антонов. Препринт ОИЯИ, 2028, Дубна, 1965.
8. S.P.Morgan, F.M.Smits. The Bell Syst. Techn. J., 39, N=6, 1573 (1960).

Рукопись поступила в издательский отдел
25 июня 1965 г.

Т а б л и ц а 1

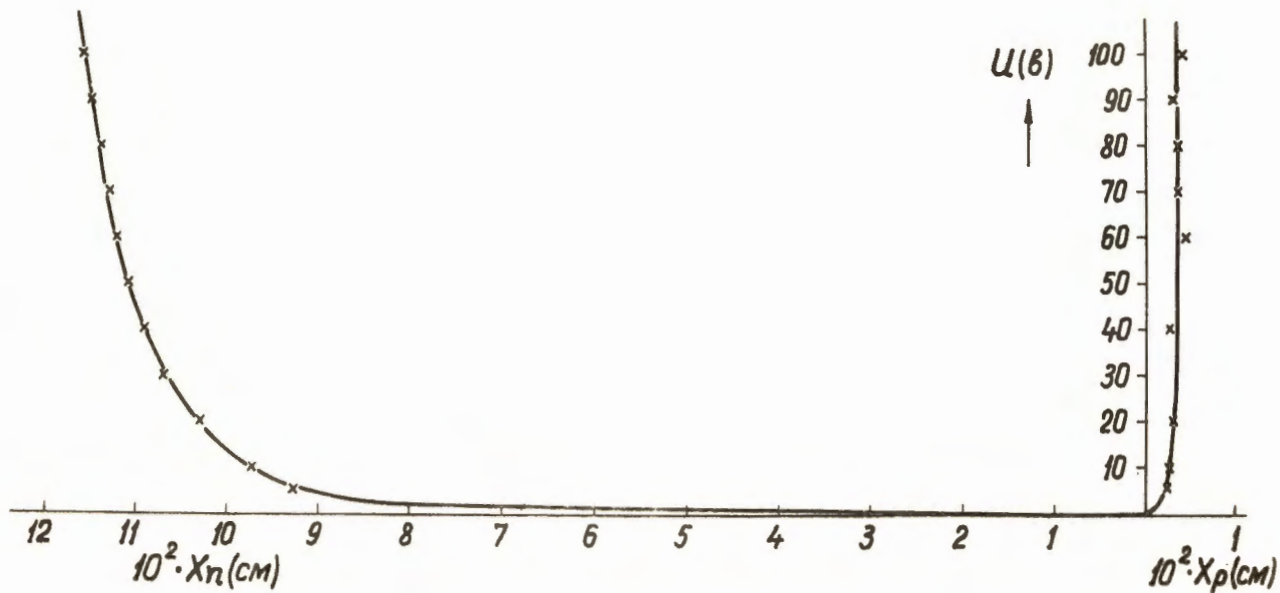
Оценка членов уравнения (3) при следующих условиях дрейфа: температура $T = 136^{\circ}\text{C}$, время дрейфа $t = 4$ ч, напряжение $U = 200$ в; монокристалл р - кремния имеет концентрацию примеси бора $N_A = 1,9 \cdot 10^{12}$ см $^{-3}$, концентрацию примеси кислорода $< 10^{16}$ см $^{-3}$.

$10^2 \cdot x$ (см)	$10^{-12} \cdot \frac{D}{\mu} \cdot \frac{\partial^2 N_D}{\partial x^2}$ (С Г С Э)	$10^{-12} \cdot N_D \frac{\partial E}{\partial x}$ (С Г С Э)	$10^{-12} \cdot E \frac{\partial N_D}{\partial x}$ (С Г С Э)
1,16	864	66600	0
1,25	864	22800	-33700
1,4	82,2	630	-3300
1,5	8,32	352	-765
2	1,07	127	-204
2,5	0,34	57,9	-24,1
4	<0,01	29,5	-8,00
7,35	<0,01	0	-8,34
7,75	-3,38	-116,4	-471
8	-6,98	-333	-1020
8,25	-136	0	-3760
8,5	0	0	0
8,75	0	0	0

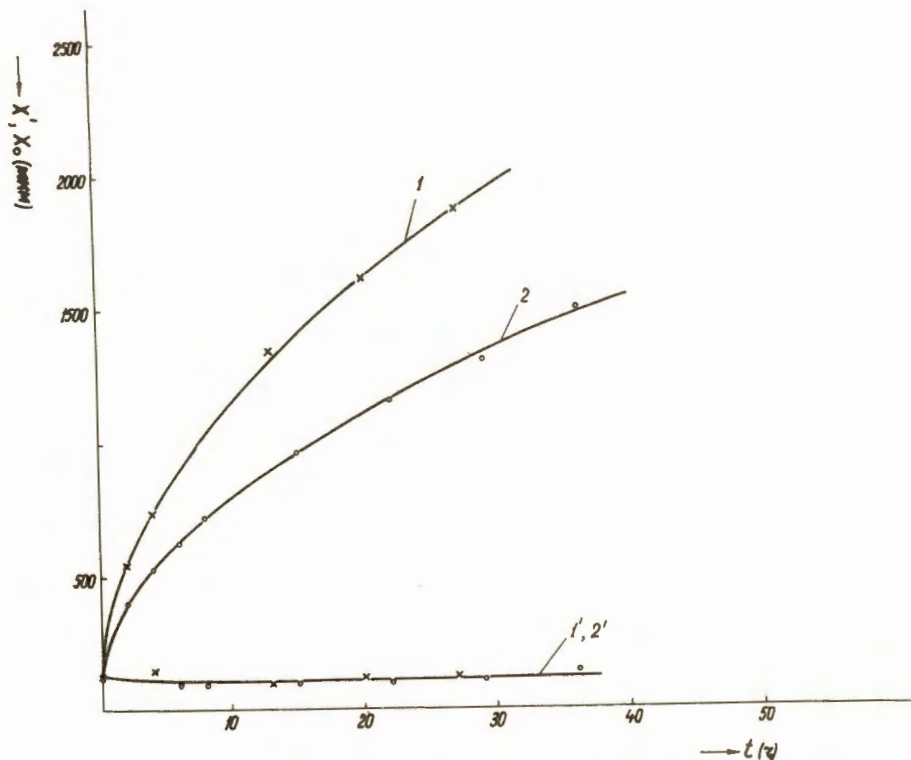
Таблица 2

Оценка членов уравнения (3) при следующих условиях дрейфа: температура $T = 136^{\circ}\text{C}$, время дрейфа $t = 4$ ч, напряжение $U = 100$ в; монокристалл р - кремния имеет концентрацию примеси бора $N_{\text{B}} = 4.9 \cdot 10^{12}$ см $^{-3}$, концентрацию примеси кислорода $< 10^{16}$ см $^{-3}$.

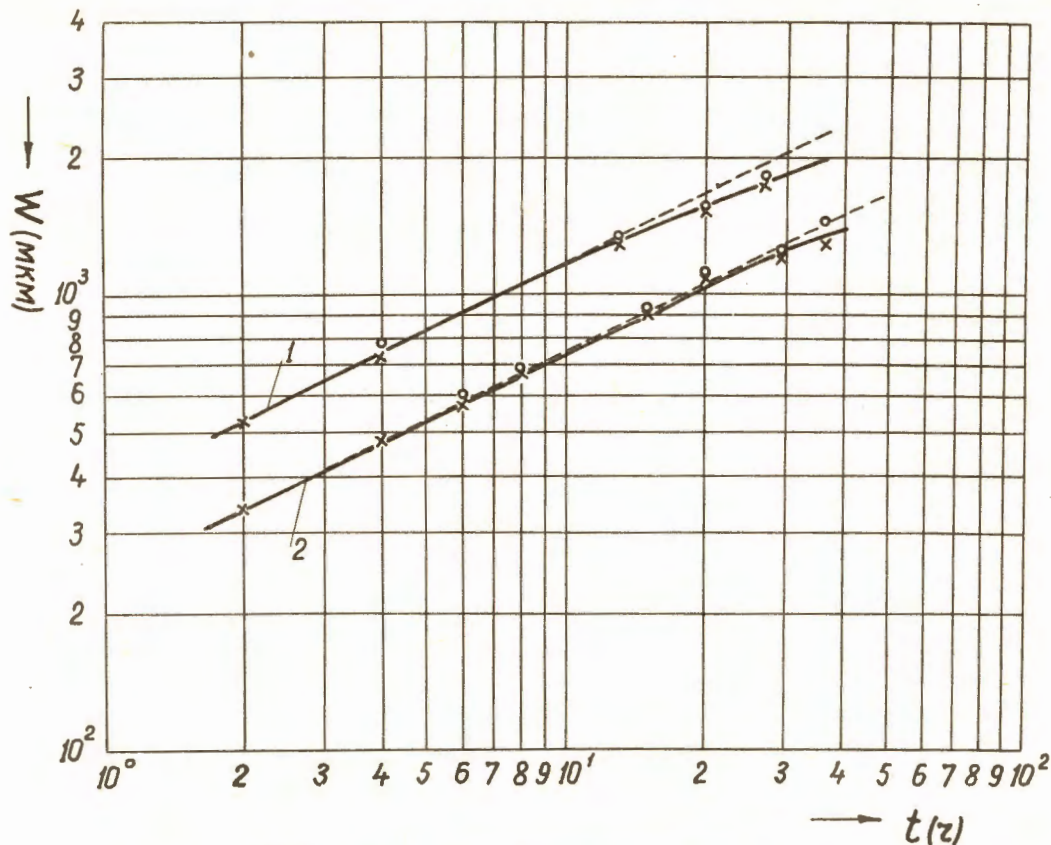
$10^2 \cdot x$ (см)	$10^{-12} \cdot \frac{D}{\mu} \frac{\partial^2 N_{\text{D}}}{\partial x^2}$	$10^{-12} \cdot N_{\text{D}} \frac{\partial E}{\partial x}$	$10^{-12} \cdot E \frac{\partial N_{\text{D}}}{\partial x}$
	(СГСЭ)	(СГСЭ)	(СГСЭ)
<u>1,39</u>	5890	399000	0
1,44	5820	59400	-166000
1,49	2040	14900	-28000
1,54	820	4670	-5220
1,79	9,70	840	-1140
2,29	2,90	310	-58,3
3,79	< 0,1	56,5	-29,2
<u>5,29</u>	< 0,1	0	-29,8
5,54	-2,90	-503	-710
5,79	-17,2	-1100	-1560
6,04	-12,9	-1960	-8130
6,19	0	0	-4390
<u>6,24</u>	0	0	0



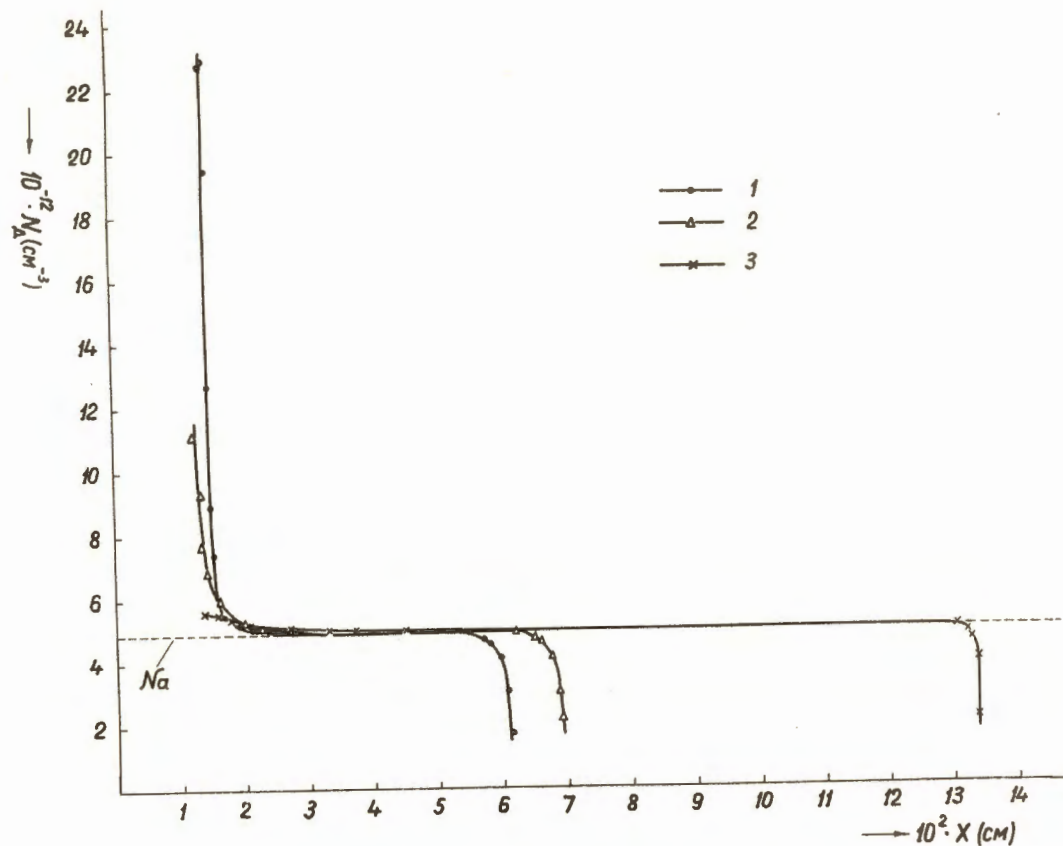
Р и с. 1. Зависимость толщин областей положительного и отрицательного пространственного заряда - X_n и X_p от напряжения обратного смещения U . Условия дрейфа: температура 130°C , напряжение дрейфа 100 в, время 20 часов, концентрация примеси бора $4,8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.



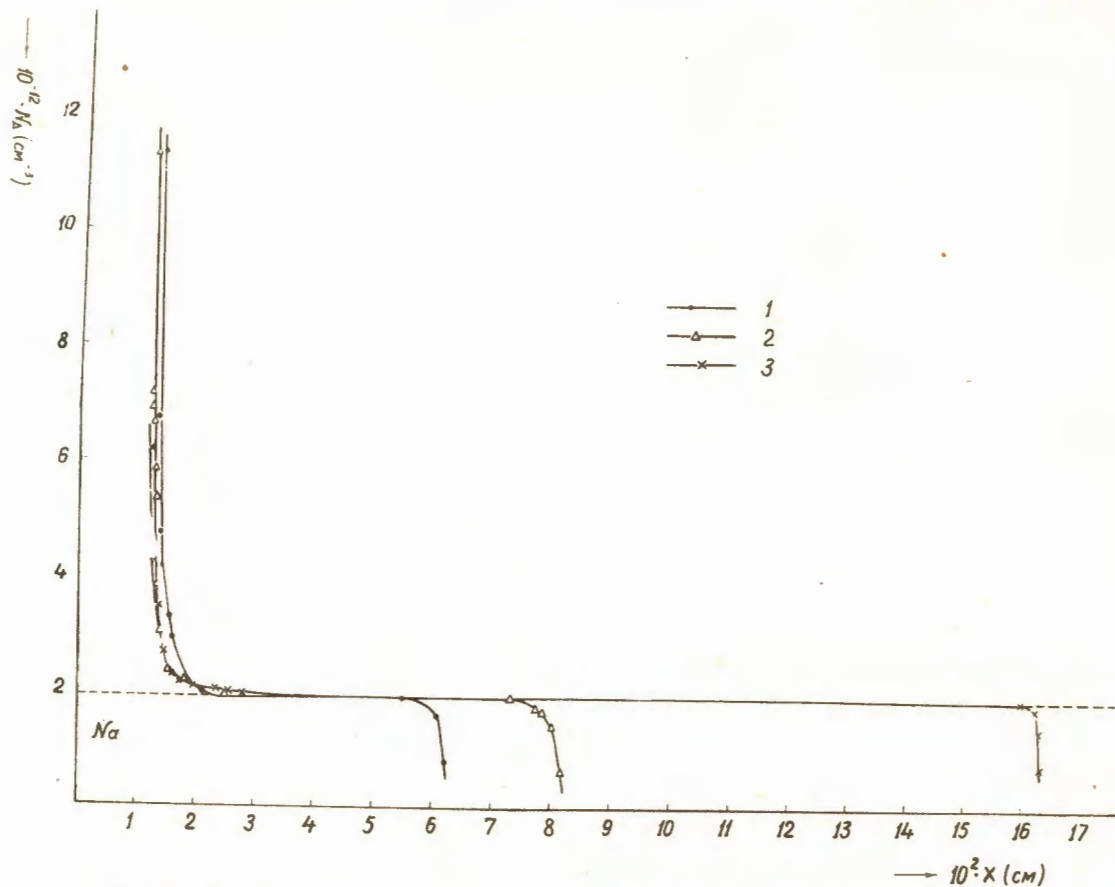
Р и с. 2. Смещение глубины залегания р-п -перехода x_0 и границы между i - и n -областями x' в зависимости от времени дрейфа. Условия дрейфа:
 $T = 136^\circ\text{C}$, $U = 200$ в, $N_a = 1,8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ (кривые 1 и 1') и
 $T = 136^\circ\text{C}$, $U = 100$ в, $N_a = 4,9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ (кривые 2 и 2').



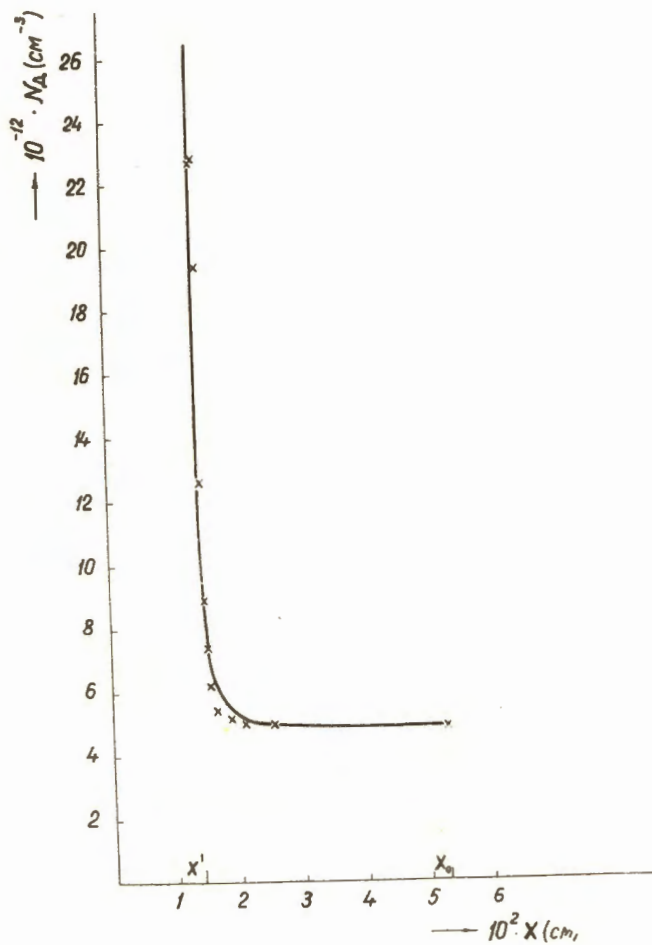
Р и с. 3. Изменение толщины компенсированной литием области w в зависимости от времени дрейфа. Крестики получены измерением емкости р - а - перехода, а кружки - путем проявления переходов электрохимическим отложением меди и жидким электрофотографическим проявителем. Условия дрейфа: $T = 136^\circ\text{C}$, $U = 200$ в, $N_a = 1,9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ (кривая 1) и $T = 136^\circ\text{C}$, $U = 100$ в, $N_a = 4,9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ (кривая 2).



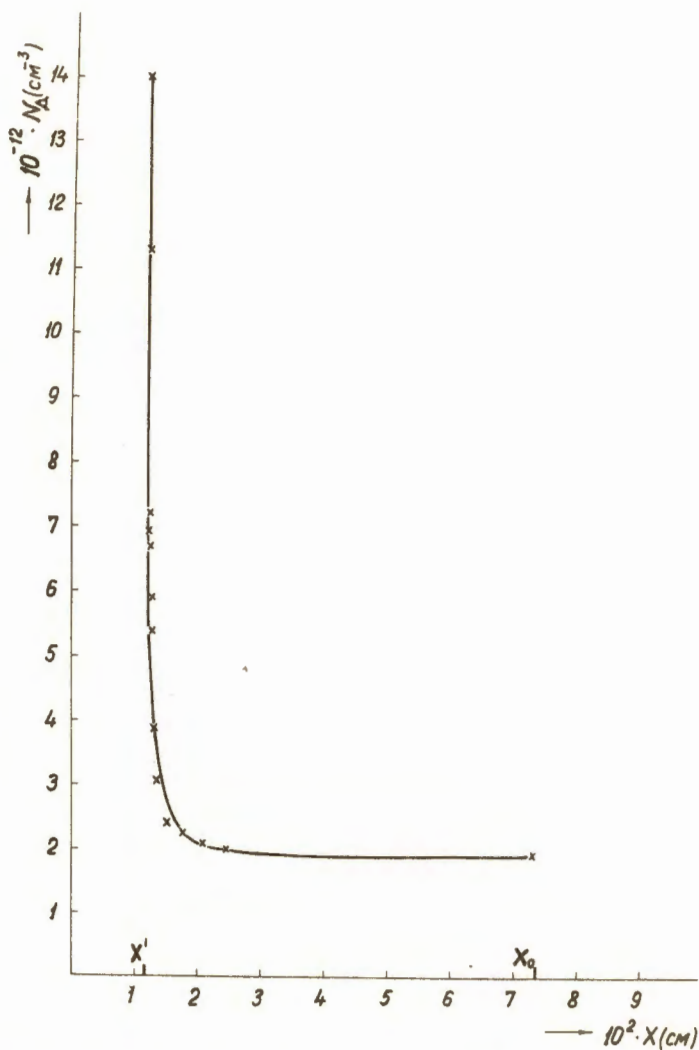
Р и с. 4. Распределение концентрации лития в области дрейфа. Условия дрейфа:
 $T = 136^\circ\text{C}$, $U = 100 \text{ в}$, $N_A = 4,9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, время дрейфа 4 ч
 (кривая 1), 6 ч (кривая 2) и 28 ч (кривая 3).



Р и с. 5. Распределение концентрации лития в области дрейфа. Условия дрейфа:
 $T = 136^\circ\text{C}$, $U = 200 \text{ в}$, $N_a = 1,9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, время дрейфа
 2 ч (кривая 1), 4 ч (кривая 2) и 20 ч (кривая 3).



Р и с. 6. Теоретическое распределение концентрации лития (непрерывная линия) в области координат (x' , x_0). Крестиками обозначены экспериментально полученные точки. Условия дрейфа: $T = 136^\circ\text{C}$, $U = 100$ в, $N_a = 4,9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $t = 4$ ч.



Р и с. 7. Теоретическое распределение концентрации лития (непрерывная линия) при следующих условиях дрейфа: $T = 136^\circ\text{C}$, $U = 200$ в, $N_A = 1,8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $t = 4$ ч. Крестиками обозначены точки, которые получены экспериментально.